

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 953 591 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
03.11.1999 Patentblatt 1999/44

(51) Int. Cl.⁶: C08G 77/26

(21) Anmeldenummer: 99104746.5

(22) Anmeldetag: 06.03.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 28.04.1998 DE 19818923

(71) Anmelder:
Degussa-Hüls Aktiengesellschaft
60287 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder:
• Mack, Helmut, Dr.
79618 Rheinfelden (DE)
• Barfurth, Dieter
79618 Rheinfelden (DE)
• Edelmann, Roland
79664 Wehr (DE)

• Frings, Albert-Johannes, Dr.
79618 Rheinfelden (DE)
• Horn, Michael, Dr.
79618 Rheinfelden (DE)
• Jenkner, Peter, Dr.
79618 Rheinfelden (DE)
• Laven, Ralf, Dr.
79739 Schwörstadt (DE)
• Monkiewicz, Jaroslaw, Dr.
79618 Rheinfelden (DE)
• Standke, Burkhard, Dr.
79540 Lörrach (DE)

(74) Vertreter: Olbricht, Gerhard Dr.
Degussa-Hüls Aktiengesellschaft
Patente - Marken
Bau 1042 - PB 15
45764 Marl (DE)

(54) **Stabile Zusammensetzungen wasserlöslicher, Amino- und Alkenyl-funktioneller Organosiloxane, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft eine stabile Zusammensetzung wasserlöslicher Organosiloxane, die erhältlich ist durch Umsetzen

Verfahren zur Herstellung einer solchen Zusammensetzung sowie ihre Verwendung.

- a) von einem in Wasser löslichen, Amino-funktionellen Alkoxysilan mit mindestens einem in Wasser unlöslichen, Alkenyl-funktionellen Alkoxysilan
- b) durch Zusatz von Wasser und
- c) Entfernen des Alkohols, der während der Durchführung von Schritt b) entsteht, aus dem vorliegenden Gemisch,

wobei das Amino-funktionelle Alkoxysilan und das Wasser mindestens in solchen Mengen bei der Umsetzung eingesetzt werden, die es ermöglichen, alle Alkoxygruppen des in Wasser unlöslichen Silans zur Reaktion zu bringen und bei Verdünnen einer so erhaltenen Zusammensetzung mit Wasser im wesentlichen kein Alkohol durch Hydrolyse freigesetzt wird und die Zusammensetzung während und/oder nach der Umsetzung einen pH-Wert von 2 bis 6 besitzt, wobei die Einstellung des pH-Werts durch Zugabe einer organischen oder anorganischen, gegebenenfalls wäßrigen Säure erfolgt. Ferner offenbart die vorliegende Erfindung ein

EP 0 953 591 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine stabile Zusammensetzung wasserlöslicher Organosiloxane, die erhältlich ist durch Umsetzen

- a) von einem in Wasser löslichen, Amino-funktionellen Alkoxysilan mit mindestens einem in Wasser unlöslichen Alkoxysilan
- b) durch Zusatz von Wasser, gegebenenfalls unter Zugabe einer organischen oder anorganischen Säure, und
- c) Entfernen des Alkohols, der während der Durchführung von Schritt b) entsteht, aus dem vorliegenden Gemisch,

wobei das Amino-funktionelle Alkoxysilan und das Wasser mindestens in solchen Mengen bei der Umsetzung eingesetzt werden, die es ermöglichen, alle Alkoxygruppen des in Wasser unlöslichen Silans zur Reaktion zu bringen und bei Verdünnen einer so erhaltenen Zusammensetzung mit Wasser im wesentlichen kein Alkohol durch Hydrolyse freigesetzt wird, ferner ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

[0002] Es ist bekannt, daß Zusammensetzungen Wasser-basierender Organopolysiloxane in der Regel vollständig hydrolysierte und oligomerisierte Organosilaneinheiten enthalten, wobei die Alkoxygruppen der bei der Synthese eingesetzten Organoalkoxysilane praktisch vollständig durch OH-Gruppen substituiert sind. Insbesondere solche Organopolysiloxan-haltigen Systeme auf Wasserbasis finden vermehrt Anwendung, da diese Systeme im wesentlichen frei von Lösemitteln sind und auch bei Verdünnen mit Wasser sowie bei Applikation praktisch keine Alkohole durch Hydrolyse freisetzen.

[0003] EP-OS 0 716 127 und EP-OS 0 716 128 offenbaren Organopolysiloxanhaltige Zusammensetzungen auf Wasserbasis, für deren Herstellung neben einem sogenannten „Trägersilan“, einem wasserlöslichen Aminoalkoxysilan, und nicht wasserlöslichen Alkylalkoxysilanen sowie Ureidoalkoxysilane in einem weiten pH-Wert-Bereich von 1 bis 11 hydrolytisch oligomerisiert werden und der bei der Umsetzung entstandene Alkohol aus dem Reaktionsgemisch im wesentlichen entfernt wird.

[0004] Solche Zusammensetzungen sind in der Regel klare und lagerstabile Flüssigkeiten mit einem Flammpunkt von mehr als 70 °C und finden ein weites Anwendungsfeld, u. a. für die Verbesserung der rheologischen Eigenschaften von Polymerdispersionen und Emulsionen, für die Silanisierung von Oberflächen und vieles mehr. Jedoch erfordert gerade die Einstellung rheologischer Eigenschaften sowie die Modifizierung der Eigenschaften von Oberflächen ein besonders auf das zu modifizierende Produkt abgestimmtes Agens. So werden in der noch nicht veröffentlichten deutschen Patentanmeldung Nr. 196 39 782.0 Amino-, Glycidether-, Acryl- sowie Methacryl-funktionelle Organopolysiloxan-haltige Zusammensetzungen auf Wasserbasis offenbart.

[0005] Ferner lehrt EP 0 675 128 A1 ein Verfahren zur Herstellung einer stabilen Zusammensetzung wasserlöslicher Organosiloxane, indem man ein in Wasser lösliches, Amino-funktionelles Alkoxysilan mit einem in Wasser unlöslichen, Vinyl-funktionellen Alkoxysilan unter Zugabe von Wasser umsetzt und den dabei entstehenden Alkohol aus dem vorliegenden Gemisch entfernt, wobei das Amino-funktionelle Alkoxysilan und das Wasser bei der Umsetzung in solchen Mengen eingesetzt werden, die es ermöglichen, alle Alkoxygruppen des in Wasser unlöslichen Silans zur Reaktion zu bringen, so daß bei Verdünnen einer so erhaltenen Zusammensetzung mit Wasser im wesentlichen kein Alkohol durch Hydrolyse freigesetzt wird.

[0006] Solche Zusammensetzungen wasserlöslicher Organosiloxane finden u. a. als Haftvermittler in Compounds eine kommerzielle Anwendung. Hierfür werden Füllstoffe sowie Pigmente in meist aufwendigen Verfahren silanisiert. Oft ist es erforderlich, oberflächenmodifizierte Füllstoffe auf Horde zu trocknen und anschließend durch energieintensive Maßnahmen wieder zu zerkleinern. Der Einsatz einer Sprühtrocknung als denkbare Alternative für eine Horden-trocknung erfordert eine pumpfähige Masse, der jedoch häufig große Mengen an Verarbeitungshilfsmitteln zur Einstellung der Rheologie zugesetzt werden müssen.

[0007] Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, eine weitere stabile Zusammensetzung wasserlöslicher Organosiloxane bereitzustellen. Ein besonderes Anliegen der Erfindung war es, solche Zusammensetzungen in vorteilhafter Weise bei der Silanisierung von Füllstoffen bzw. Pigmenten einzusetzen.

[0008] Die gestellte Aufgabe wird erfindungsgemäß entsprechend den Angaben der Patentansprüche gelöst.

[0009] Überraschenderweise wurde gefunden, daß eine stabile Zusammensetzung wasserlöslicher Organosiloxane, die erhältlich ist durch Umsetzen

- a) von einem in Wasser löslichen, Amino-funktionellen Alkoxysilan, vorzugsweise ein 3-Aminopropyltrialkoxysilan, mit mindestens einem in Wasser unlöslichen, Alkenyl-funktionellen Alkoxysilan, vorzugsweise ein Vinyltrialkoxysilan,
- b) durch Zusatz von Wasser und
- c) Entfernen des Alkohols, der während der Durchführung von Schritt b) entsteht, aus dem vorliegenden Gemisch,

wobei das Amino-funktionelle Alkoxysilan und das Wasser mindestens in solchen Mengen bei der Umsetzung eingesetzt werden, die es ermöglichen, alle Alkoxygruppen des in Wasser unlöslichen Silans zur Reaktion zu bringen und die Zusammensetzung einen pH-Wert von 2 bis 6, vorzugsweise einen pH-Wert von 3 bis 5, besonders bevorzugt einen pH-Wert von 3,5 bis 5, ganz besonders bevorzugt einen pH-Wert von 3,5 bis 4,5, besitzt, wobei die Einstellung des pH-Werts durch Zugabe einer organischen oder anorganischen, gegebenenfalls wäßrigen Säure, vorzugsweise Ameisensäure, Essigsäure, HCl, HNO₃ oder H₂SO₄, erfolgt, in besonders vorteilhafter Weise auch geeignet ist, die Verarbeitungsbedingungen bei der Silanisierung eines Füllstoffs zu verbessern, wobei eine Mischung aus Füllstoff (z. B. Aluminiumhydroxid), Wasser und einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung unter Rühren bereits nach wenigen Minuten eine signifikante Viskositätsniedrigung erfährt, so daß die anfängliche Paste nun in einem dünnflüssigen Zustand ohne Probleme in einfacher und wirtschaftlicher Weise über eine Pumpe beispielsweise einem Sprühtrockner zugeführt werden kann.

[0010] Darüber hinaus besitzen Füllstoffe bzw. Pigmente, die unter Verwendung einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung silanisiert werden, in vorteilhafter Weise auch funktionelle Eigenschaften, die insbesondere auch in Anstrichfarben, Lacken, Klebstoffen, Dichtungsmassen, Polymermassen sowie Compounds zum Tragen kommen.

[0011] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit eine stabile Zusammensetzung wasserlöslicher Organosiloxane, die erhältlich ist durch Umsetzen

- a) von einem in Wasser löslichen, Amino-funktionellen Alkoxysilan mit mindestens einem in Wasser unlöslichen, Alkenyl-funktionellen Alkoxysilan
- b) durch Zusatz von Wasser und
- c) Entfernen des Alkohols, der während der Durchführung von Schritt b) entsteht, aus dem vorliegenden Gemisch,

wobei das Amino-funktionelle Alkoxysilan und das Wasser mindestens in solchen Mengen bei der Umsetzung eingesetzt werden, die es ermöglichen, alle Alkoxygruppen des in Wasser unlöslichen Silans zur Reaktion zu bringen und bei Verdünnen einer so erhaltenen Zusammensetzung mit Wasser im wesentlichen kein Alkohol durch Hydrolyse freigesetzt wird und die Zusammensetzung einen pH-Wert von 2 bis 6 besitzt, wobei die Einstellung des pH-Werts während und/oder nach der Umsetzung durch Zugabe einer organischen oder anorganischen, gegebenenfalls wäßrigen Säure erfolgt.

[0012] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können mit Wasser beliebig verdünnt werden. Bevorzugt weisen die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen einen Gehalt an Organosiloxanen von 1 bis 150 g Si/kg, vorzugsweise 60 bis 130 g Si/kg, besonders vorzugsweise 90 bis 120 g Si/kg, auf und werden im allgemeinen auch so verwendet.

[0013] Darüber hinaus ist es von Vorteil, daß auch der Flammpunkt erfindungsgemäßer Zusammensetzungen im allgemeinen über 70 °C liegt, wobei der Gehalt an Alkohol üblicherweise weniger als 1 % beträgt, so daß auch die Anwendung erfindungsgemäßer wasserbasierender Zusammensetzung in besonders vorteilhafter Weise durchgeführt werden kann. Bevorzugt sind solche Zusammensetzungen, die Alkohol, beispielsweise Methanol oder Ethanol, in Mengen von 0,3 bis 0,1 Gew.-%, besonders vorzugsweise weniger als 0,1 Gew.-%, enthalten.

[0014] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch das Verfahren zur Herstellung einer erfindungsgemäßen stabilen Zusammensetzung wasserlöslicher Organosiloxane, indem man ein in Wasser lösliches, Amino-funktionelles Alkoxysilan mit mindestens einem in Wasser unlöslichen, Alkenyl-funktionellen Alkoxysilan unter Zugabe von Wasser und gegebenenfalls unter Zusatz einer organischen oder anorganischen Säure umsetzt und den dabei entstehenden Alkohol aus dem vorliegenden Gemisch entfernt, wobei das Amino-funktionelle Alkoxysilan und das Wasser bei der Umsetzung mindestens in solchen Mengen eingesetzt werden, die es ermöglichen, alle Alkoxygruppen des in Wasser unlöslichen Silans zur Reaktion zu bringen und bei Verdünnen einer so erhaltenen Zusammensetzung mit Wasser im wesentlichen kein Alkohol durch Hydrolyse freigesetzt wird, und wobei der pH-Wert der Zusammensetzung während und/oder nach der Umsetzung durch Zugabe einer organischen oder anorganischen, gegebenenfalls wäßrigen Säure auf einen Wert von 2 bis 6 eingestellt wird.

[0015] Beim erfindungsgemäßen Verfahren setzt man als Amino-funktionelles Alkoxysilan vorzugsweise mindestens eines aus der Reihe 3-Aminopropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyltriethoxysilan N-Aminoethyl-3-aminopropyltrimethoxysilan, N-Aminoethyl-3-aminopropyltriethoxysilan, triaminofunktioneller Propyltrimethoxysilane, triaminofunktioneller Propyltriethoxysilane, 3-Aminopropyl-methyl-dimethoxysilan, 3-Aminopropyl-methyl-diethoxysilan, N-Aminoethyl-3-aminopropyl-methyl-dimethoxysilan, N-Aminoethyl-3-aminopropylmethyl-diethoxysilan, triaminofunktioneller Propyl-methyl-dimethoxysilane und triaminofunktioneller Propyl-methyl-diethoxysilane ein.

[0016] Ferner setzt man beim erfindungsgemäßen Verfahren als Alkenylfunktionelles Alkoxysilan vorzugsweise mindestens eines aus der Reihe Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Vinyltris(2-methoxy-ethoxy)silan und Vinyltrichlorsilan ein.

[0017] Im allgemeinen können als Edukte für das erfindungsgemäße Verfahren Reinstprodukte bis hin zu technischen Qualitäten der bevorzugten Alkoxysilane eingesetzt werden. Geeigneterweise setzt man für das erfindungsgemäße Verfahren Edukte mit einer Reinheit von mehr als 90 % ein.

[0018] Im allgemeinen führt man das erfindungsgemäße Verfahren derart aus, daß man mindestens ein Amino-funktionelles Alkoxysilan, beispielsweise 3-Aminopropyltriethoxysilan, und mindestens ein Alkenyl-funktionelles Alkoxysilan, beispielsweise Vinyltrimethoxysilan, und gegebenenfalls eine Säure, beispielsweise Ameisensäure, sowie Wasser, das man vorteilhafterweise in einem Molverhältnis zu dem obengenannten Amino-funktionellen Alkoxysilan von 5 : 1 bis 1 : 1 einsetzt, unter guter Durchmischung und pH-Wert-Kontrolle bei einer Temperatur im Bereich von 10 bis 90 °C zusammenbringt, umsetzen läßt und den dabei entstehenden Alkohol gegebenenfalls unter vermindertem Druck aus dem System entfernt, wobei man so abgeführte Alkoholmengen in gleichem Umfang durch Wasser, das gegebenenfalls angesäuert ist, ersetzen kann. Vorzugsweise gibt man die Säure während und/oder nach der Umsetzung zu, so daß das erfindungsgemäße Produkt einen pH-Wert im Bereich zwischen 2 und 6 aufweist.

[0019] Geeigneterweise setzt man hierbei eine einwertige Säure, beispielsweise Ameisensäure, Essigsäure, HCl oder HNO₃, ein. Eine so erhaltene, klare Zusammensetzung wasserlöslicher Organosiloxane ist im allgemeinen über einen Zeitraum von bis zu 6 Monaten und in besonders vorteilhafter Weise auch darüber hinaus stabil. Die hier vorliegenden Organosiloxane weisen nach allgemeinem chemischen Verständnis einen Oligomerisierungsgrad zwischen 2 und 100 auf, wobei an jedem Silicium im Organosiloxan eine funktionelle Gruppe gebunden ist und das molare Verhältnis der im Organosiloxan enthaltenen, funktionellen Aminoalkyl- und Alkenyl-Gruppen vorzugsweise 5 : 1 bis 1 : 1, besonders vorzugsweise 3 : 1 bis 1 : 1, beträgt. Vorzugsweise liegt der durchschnittliche Oligomerisierungsgrad besagter Organosiloxane in einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung bei 2 bis hin zu 50, besonders vorzugsweise bei 2 bis 20, ganz besonders vorzugsweise bei 3 bis 20.

[0020] Erfindungsgemäße Zusammensetzungen finden im allgemeinen bei der Silanisierung vorwiegend mineralischer Oberflächen, insbesondere von Füllstoffen und Pigmenten, Anwendung - so z. B. für Aluminiumoxide, Aluminiumhydroxide, Magnesiumoxid, Magnesiumhydroxide, z. B. Brucit, pyrogene oder gefällte Kieselsäure, Titandioxid, Carbonate, wie Kreide, Calcium- sowie Bariumsulfat, Silicate, wie Talkum, Kaolin, Glimmer, z. B. Muscovit, Wollastonit, Glasfasern, Glaskugeln, Ruß, um nur einige Beispiele zu nennen.

[0021] Besagte Füllstoffe oder Pigmente, die vorteilhaft unter Verwendung einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung silanisiert sind, können beispielsweise in Klebstoffen, Dichtungsmassen, Polymermassen sowie Compounds, Anstrichfarben und Lacken eingesetzt werden.

[0022] Somit ist auch die Verwendung einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung für die Silanisierung von Oberflächen, insbesondere für die Modifizierung von Pigmenten und Füllstoffen, Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

[0023] Ferner bewirken erfindungsgemäße Zusammensetzungen bei der Silanisierung von Füllstoffen, beispielsweise bei Aluminiumhydroxid, neben einer Modifizierung der Eigenschaften, einen deutlichen Vorteil bei der Durchführung eines Verfahrens zur Silanisierung von Füllstoffen und Pigmenten - das Gegenstand einer Parallelanmeldung ist -, wobei eine Paste eines zu silanisierenden Pigments bzw. Füllstoffs durch Zusatz vergleichsweise geringer Mengen einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung und einer damit verbundenen, gleichzeitigen Viskositätsminderung in einfacher und wirtschaftlicher Weise beispielsweise einer vorteilhaften Weiterverarbeitung durch Sprühtrocknung zugänglich gemacht werden kann.

[0024] Auch zeigen Untersuchungen, bei denen einer 60%igen „Kreide-Paste“ 1 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffanteil der Paste, erfindungsgemäße Zusammensetzung zugesetzt werden, eine überaus starke Viskositätsniedrigung auf weniger als 6 % der Anfangsviskosität. Darüber hinaus wurde gefunden, daß sich das filtrierte und bei 110 °C getrocknete, silanisierte Produkt beispielsweise in Pentan in hervorragender Weise suspendieren läßt, während unbehandelte Kreide „Klumpen“ bildet.

[0025] Bevorzugt werden erfindungsgemäße Zusammensetzungen somit auch in vorteilhafter Weise für die Herstellung silanisierter Füllstoffe oder Pigmente verwendet, die eine Verringerung der Viskosität Füllstoff- oder Pigmenthaltiger Zubereitungen oder eine Verbesserung der Suspendierbarkeit besagter Füllstoffe oder Pigmente in Lösemitteln bewirken.

[0026] Die vorliegende Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Vergleichsbeispiel A

[0027] Herstellung eines wasserlöslichen Co-Hydrolysats aus 3-Aminopropyltriethoxysilan (AMEO) und Vinyltrimethoxysilan (VTMO): 297,6 g (1,346 mol) AMEO und 79,4 g (0,536 mol) VTMO werden in einem Rührreaktor mit Destilliervorrichtung vorgelegt. 600,0 g deionisiertes Wasser werden über eine Dosiervorrichtung innerhalb einer Stunde zudosiert. Dabei steigt die Temperatur auf ca. 40 °C an. Das Reaktionsgemisch wird zwei Stunden bei 60 °C gerührt. Danach wird ein Alkohol/Wasser-Gemisch unter Vakuum abdestilliert und gleichzeitig durch Wasser ersetzt [Druck: 250 bis 133 mbar; T (Sumpf): 50 °C]. Wenn die Kopftemperatur ca. 50 °C beträgt und das Kopfprodukt nur noch Wasser enthält, wird die Destillation beendet.

[0028] Eine so erhaltene Zusammensetzung weist in der Regel einen pH-Wert zwischen 10 und 11 sowie einen Alkoholgehalt von weniger als 0,1 Gew.-% auf und besitzt eine Lagerstabilität von rd. 6 Monaten.

Beispiel 1

[0029] Herstellung eines wasserlöslichen Co-Hydrolysats aus 3-Aminopropyltriethoxysilan (AMEO) und Vinyltrimethoxysilan (VTMO): 442,2 g (2,0 mol) AMEO und 296,2 g (2,0 mol) VTMO werden in einem Rührreaktor mit Destilliervorrichtung vorgelegt. 144,0 g Wasser (2,0 mol/mol Si) werden über eine Dosiervorrichtung innerhalb von 10 Minuten zudosiert. Dabei steigt die Temperatur von Raumtemperatur auf ca. 60 °C. Der Ansatz wird eine Stunde gerührt. Danach werden 119,1 g 85%ige Ameisensäure (1,1 mol/mol AMEO) im Zeitraum von einer Stunde zugegeben. Die Temperatur steigt hierbei auf ca. 65 °C an. Der Hydrolysealkohol wird unter Vakuum abdestilliert und gleichzeitig durch Wasser ersetzt (Druck: 250 bis 133 mbar, T (Sumpf): 42 bis 53 °C). Wenn die Kopf-temperatur ca. 50 °C beträgt und das Kopfprodukt nur noch Wasser enthält, wird die Destillation beendet, und das Produkt wird mit Wasser auf ein Gewicht von 923,0 g eingestellt.

[0030] Die so hergestellte Zusammensetzung weist einen pH-Wert zwischen 4 und 5 sowie einen Alkoholgehalt von weniger als 0,1 Gew.-% auf und besitzt in besonders vorteilhafter Weise eine Lagerstabilität von 12 Monaten.

Vergleichsbeispiel B

[0031] 500 g Aluminiumhydroxid - nachfolgend kurz ATH genannt - (Martinal® 0L-107) und 500 g VE-Wasser werden mit einem Hochleistungsrührer innig zu einer Paste vermischt, unter Rühren 1 Gew.-% des Produkts aus Vergleichsbeispiel A, bezogen auf ATH, portionsweise zugegeben und jeweils nach einer Zeit von 3 Minuten mit Hilfe eines Brookfield-Viskosimeters (Typ Rotationsviskosimeter RVT, Spindel 5/6) die Viskosität gemessen, vgl. Tabelle 1.

Beispiel 2

[0032] Das Vergleichsbeispiel B wird in entsprechender Weise unter Einsatz des Produkts aus Beispiel 1 wiederholt, vgl. Tabelle 1.

[0033] Der Vergleich zeigt, daß die Viskosität der anfänglichen ATH-Paste bereits durch vergleichsweise geringe Mengen des erfindungsgemäßen Produkts aus Beispiel 1 gegenüber dem Produkt aus Vergleichsbeispiel A in sehr wirkungsvoller und anschaulicher Weise gesenkt werden kann.

Tabelle 1

| Viskositätstiteration ATH (50%ige Aufschlammung in Wasser) mit Produkt aus Beispiel 1 bzw. Vergleichsbeispiel A | | | | | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-------------------------|-------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-------------------------|
| zugegebene Menge Produkt aus Beispiel 1 [% berechnet auf ATH] | gemessene Viskositäten nach 3 min Einrühren [mPa s] | Spindeldrehzahl [U/min] | zugegebene Menge Produkt aus Vergleichsbeispiel A [% berechnet auf ATH] | gemessene Viskositäten nach 3 min Einrühren [mPa s] | Spindeldrehzahl [U/min] |
| 0,0 | 95.000 | 10 | 0,0 | 95.000 | 10 |
| 0,5 | 14.000 | 10 | 2,0 | 25.000 | 10 |
| 0,75 | 10.000 | 10 | 4,0 | 19.000 | 10 |
| 1,0 | 1.400 | 10 | 6,0 | 15.000 | 10 |
| 1,25 | 150 | 10 | 8,0 | 14.000 | 10 |

Vergleichsbeispiel C

[0034] Das Vergleichsbeispiel B wird in entsprechender Weise unter Einsatz von Kreide (OMYALITE® 50) wiederholt, vgl. Tabelle 2.

Beispiel 3

[0035] Das Vergleichsbeispiel C wird in entsprechender Weise unter Einsatz von Produkt aus Beispiel 1 wiederholt, vgl. Tabelle 2.

[0036] Auch hier zeigt sich bereits nach wenigen Minuten eine signifikante Viskositätsniedrigung. Die anfängliche

„Kreide-Paste“ wird bereits nach Zugabe vergleichsweise geringer Mengen an Produkt aus Beispiel 1 dünnflüssig, läßt sich ohne Probleme pumpen und im Laborsprühtrockner trocknen.

Tabelle 2

| Viskositätstiter Kreide (50%ige Aufschlämmung in Wasser) mit Produkt aus Beispiel 1 bzw. Vergleichsbeispiel A | | | | | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-------------------------|----------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-------------------------|
| zugegebene Menge Produkt aus Beispiel 1 [% berechnet auf Kreide] | gemessene Viskositäten nach 3 min Einrühren [mPa s] | Spindeldrehzahl [U/min] | zugegebene Menge Produkt aus Vergleichsbeispiel A [% berechnet auf Kreide] | gemessene Viskositäten nach 3 min Einrühren [mPa s] | Spindeldrehzahl [U/min] |
| 0,0 | 3.800 | 10 | 0,0 | 3.800 | 10 |
| 0,5 | 2.000 | 10 | 1,0 | 2.400 | 10 |
| 0,75 | 100 | 10 | 2,0 | 2.100 | 10 |
| 1,0 | 100 | 10 | 5,0 | 1.500 | 10 |

Patentansprüche

1. Stabile Zusammensetzung wasserlöslicher Organosiloxane, die erhältlich ist durch Umsetzen

- a) von einem in Wasser löslichen, Amino-funktionellen Alkoxysilan mit mindestens einem in Wasser unlöslichen, Alkenyl-funktionellen Alkoxysilan
- b) durch Zusatz von Wasser und
- c) Entfernen des Alkohols, der während der Durchführung von Schritt b) entsteht, aus dem vorliegenden Gemisch,

wobei das Amino-funktionelle Alkoxysilan und das Wasser mindestens in solchen Mengen bei der Umsetzung eingesetzt werden, die es ermöglichen, alle Alkoxygruppen des in Wasser unlöslichen Silans zur Reaktion zu bringen und bei Verdünnen einer so erhaltenen Zusammensetzung mit Wasser im wesentlichen kein Alkohol durch Hydrolyse freigesetzt wird, und die Zusammensetzung einen pH-Wert von 2 bis 6 besitzt, wobei die Einstellung des pH-Werts während und/oder nach der Umsetzung durch Zugabe einer organischen oder anorganischen, gegebenenfalls wäßrigen Säure erfolgt.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1 gekennzeichnet durch einen pH-Wert von 3 bis 5.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 2 gekennzeichnet durch einen pH-Wert von 3,5 bis 4,5.

4. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3 gekennzeichnet durch einen Gehalt an Organosiloxan von 1 bis 150 g Si/kg.

5. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß an jedem Silicium im Organosiloxan eine funktionelle Gruppe gebunden ist.

6. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis der im Organosiloxan enthaltenen, funktionellen Aminoalkyl- und Alkenyl-Gruppen 5 : 1 bis 1 : 1 beträgt.

7. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet,
daß der durchschnittliche Oligomerisierungsgrad des Organosiloxans zwischen 2 und 100 liegt.
- 5 8. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Zusammensetzung Alkohol in einer Menge von 0,05 bis 1 Gew.-% enthält.
9. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8,
10 dadurch gekennzeichnet,
daß der Flammpunkt der Zusammensetzung über 70 °C liegt.
10. Verfahren zur Herstellung einer stabilen Zusammensetzung wasserlöslicher Organosiloxane nach einem der
Ansprüche 1 bis 9, indem man ein in Wasser lösliches, Amino-funktionelles Alkoxysilan mit mindestens einem in
15 Wasser unlöslichen, Alkenyl-funktionellen Alkoxysilan unter Zugabe von Wasser und gegebenenfalls unter Zusatz
einer organischen oder anorganischen Säure umsetzt und den dabei entstehenden Alkohol aus dem vorliegenden
Gemisch entfernt, wobei das Amino-funktionelle Alkoxysilan und das Wasser bei der Umsetzung mindestens in
solchen Mengen eingesetzt werden, die es ermöglichen, alle Alkoxygruppen des in Wasser unlöslichen Silans zur
20 Reaktion zu bringen und bei Verdünnen einer so erhaltenen Zusammensetzung mit Wasser im wesentlichen kein
Alkohol durch Hydrolyse freigesetzt wird, und wobei der pH-Wert der Zusammensetzung während und/oder nach
der Umsetzung durch Zugabe einer organischen oder anorganischen, gegebenenfalls wäßrigen Säure auf einen
Wert von 2 bis 6 eingestellt wird.
11. Verfahren nach Anspruch 10,
25 dadurch gekennzeichnet,
daß man als Amino-funktionelles Alkoxysilan mindestens eines aus der Reihe 3-Aminopropyltrimethoxysilan, 3-
Aminopropyl-methyl-dimethoxysilan, 3-Aminopropyltriethoxysilan, 3-Aminopropyl-methyl-diethoxysilan, N-Amino-
ethyl-3-aminopropyltrimethoxysilan, N-Aminoethyl-3-aminopropyl-methyl-dimethoxysilan, N-Aminoethyl-3-amino-
propyltriethoxysilan, N-Aminoethyl-3-aminopropyl-methyl-dimethoxysilan, triaminofunktioneller Propyltrimeth-
30 oxysilane, triaminofunktioneller Propyl-methyl-dimethoxysilane, triaminofunktioneller Propyltriethoxysilane und tri-
aminofunktioneller Propyl-methyl-diethoxysilane einsetzt.
12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11,
dadurch gekennzeichnet,
35 daß man als Alkenyl-funktionelles Alkoxysilan mindestens eines aus der Reihe Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxy-
silan, Vinyltris(2-methoxyethoxy)silan oder Vinyltrichlorsilan einsetzt.
13. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 12 für die Silanisierung von Oberflächen.
- 40 14. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 13 für die Modifizierung der Eigenschaften
von Füllstoffen und Pigmenten.
15. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 14 für eine Verringerung der Viskosität
Füllstoff- oder Pigment-haltiger Zubereitungen.
- 45 16. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 15 für eine Verbesserung der Suspendier-
barkeit von Füllstoffen oder Pigmenten in Lösemitteln.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 99 10 4746

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6) |
| A,D | EP 0 675 128 A (HULS AMERICA INC) 4. Oktober 1995 * Ansprüche 1-25; Beispiel 2 * | 1-16 | C08G77/26 |
| A,D | EP 0 716 127 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 12. Juni 1996 * Ansprüche 1-17 * | 1-16 | |
| A,D | EP 0 716 128 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 12. Juni 1996 * Ansprüche 1-18 * | 1-16 | |
| A | EP 0 832 911 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 1. April 1998 * Ansprüche 1-19 * | 1-16 | |
| | | | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) |
| | | | C08G C08K |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt | | | |
| Recherchanort MÜNCHEN | | Abschlußdatum der Recherche 6. Juli 1999 | Prüfer Hoffmann, K |
| <p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p> | | | |

EPO FORM 1503 (03/97) (P4/C4)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 10 4746

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patendokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

06-07-1999

| Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|---------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP 0675128 A | 04-10-1995 | KEINE | |
| EP 0716127 A | 12-06-1996 | DE 4443824 A | 13-06-1996 |
| | | CA 2164678 A | 10-06-1996 |
| | | FI 955884 A | 10-06-1996 |
| | | JP 8208997 A | 13-08-1996 |
| | | NO 955000 A | 10-06-1996 |
| | | US 5629400 A | 13-05-1997 |
| | | ZA 9510426 A | 04-07-1996 |
| EP 0716128 A | 12-06-1996 | DE 4443825 A | 13-06-1996 |
| | | CA 2164679 A | 10-06-1996 |
| | | FI 955885 A | 10-06-1996 |
| | | JP 8208998 A | 13-08-1996 |
| | | NO 954999 A | 10-06-1996 |
| | | US 5679147 A | 21-10-1997 |
| | | ZA 9510425 A | 18-06-1996 |
| EP 0832911 A | 01-04-1998 | DE 19639782 A | 02-04-1998 |
| | | CA 2216825 A | 27-03-1998 |
| | | JP 10110101 A | 28-04-1998 |
| | | US 5885341 A | 23-03-1999 |

EPO FORM P4461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82